

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199362*

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C30B 11/00
C30B 27/00

(21)Application number : 10-008544

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 20.01.1998

(72)Inventor : KAWANAKA TAKEO
OKADA HIROSHI
SAKASHITA YOSHIHIKO
OMOTO SEIICHIRO
UEHARA KAZUHIRO

(54) PRODUCTION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the life of a crucible, suppress worsening of wetting of a liquid sealing agent and the crucible and improve single crystal quality and yield by using a crucible comprising a pyrolytic boron nitride having a specific density or above as a vessel for growth and using a liquid sealing agent.

SOLUTION: In this method for producing a compound semiconductor single crystal by a growth method in a vessel such as vertical Bridgeman method or horizontal Bridgeman method, pyrolytic boron nitride crucible having ≥ 2.0 g/cm³ specific density and ≥ 80 μ m crystallite size in (a) axial direction is used as a vessel for growth. For example, pyrolytic boron nitride crucible having 2.2 g/cm³ density is used as the vessel for growth and GaP seed crystal is inserted into the bottom and GaP polycrystal mass is inserted thereon and B₂O₃ is packed as a liquid sealing agent. The crystal and the liquid sealing agent are melted by heating the crucible. In this time, the melt is heated so that temperature gradient in vertical direction of the melt becomes a prescribed value. Then, temperature of the melt is lowered at a prescribed rate to grow GaP single crystal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

8/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199362

(43) 公開日 平成11年 (1999) 7月27日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 11/00

C 3 0 B 11/00

C

27/00

27/00

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-8544

(22) 出願日

平成10年 (1998) 1月20日

(71) 出願人

000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者

川中 岳穂

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株

式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者

岡田 広

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株

式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者

坂下 由彦

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株

式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(74) 代理人

弁理士 明田 莞

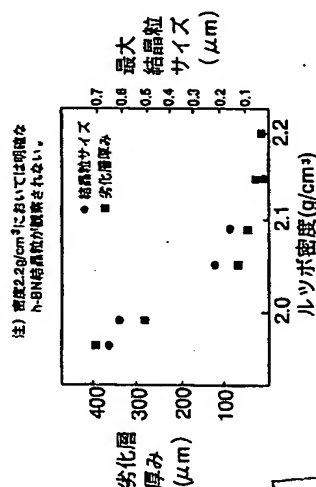
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化合物半導体単結晶の製造に際して熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止材とともに用いる場合のルツボ内面の剥離によるルツボ寿命の低下を抑制し得るようにし、それによりルツボ寿命を向上し得るようにすると共に、液体封止材とルツボとの濡れの悪化による単結晶品質の低下及び単結晶の製造歩留まりの低下を抑制し得るようにし、それにより単結晶品質の向上及び単結晶の製造歩留まりを向上し得るようにする。

【解決手段】 熱分解窒化ホウ素ルツボとして密度: 2.0g/cm³ 以上のもの、又は、配向度: 80以上のもの、或いは、a軸方向の結晶子サイズ: 80Å以上のものを用いる。



FP04-0161
-00WD-XX
04.9.14
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度：2.0 g/cm³ 以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項2】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項3】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、a軸方向の結晶子サイズ：80 Å以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記ルツボがルツボ製造時に粗面構造を持たせて堆積されてなる請求項1、2又は3記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記ルツボのR部分が該R部分以外の部分よりも低密度であると共に低配向度である請求項1、2、3又は4記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記ルツボの外側面に密度：2.0 g/cm³ 未満の熱分解窒化ホウ素が堆積されている請求項1、2、3、4又は5記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項7】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度：2.0 g/cm³ 以上の熱分解窒化ホウ素、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ：80 Å以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上と密度：2.0 g/cm³ 未満の熱分解窒化ホウ素とを交互に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項8】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度：2.0 g/cm³ 以上の熱分解窒化ホウ素、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ：80 Å以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上を高純度炭素又は高純度BN等の焼結体からなるルツボの内側面に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化合物半導体単結晶の製造方法に関し、詳細には、垂直ブリッジマン法、水

平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造方法に関し、特に、発光ダイオードやレーザー、高周波デバイスなどに用いられるGaAs、GaP、InP等のIII-V族化合物半導体単結晶や、ZnSe等に代表されるII-VI族化合物半導体単結晶の製造方法に関する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】 垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法によるGaAs、GaP、InP等のIII-V族化合物半導体単結晶やZnSe等に代表されるII-VI族化合物半導体単結晶等の化合物半導体単結晶の製造方法は、ルツボで融液を支持する構成であり、結晶の直径制御を行うために成長結晶に与える温度勾配を大きくとる必要がない。このため、低温度勾配下での育成により、熱歪の低減された結晶が得られ、転位などの欠陥の密度の低い高品質の単結晶が製造し得るという特徴を有する。

【0003】 かかる化合物半導体単結晶の製造方法においては、一般には石英ルツボの他、カーボンルツボ、窒化ほう素ルツボ等の高純度セラミックスルツボ、熱分解窒化ほう素ルツボ等のルツボが成長容器として用いられる。

【0004】 ところが、石英ルツボでは、その石英の軟化点が1200℃付近であり、GaPやZnSe等の1500℃に達するような高い融点を持つ単結晶の成長には適さない。又、カーボンルツボ、窒化ほう素ルツボ等の高純度セラミックスルツボでは、多孔質であるため、融液中の揮発成分が容器（ルツボ）を通して成長系の外部に飛散するといった問題が生じる他、繰り返し使用における洗浄が困難であったりして、高純度の単結晶の製造のためには必ずしも低コストのルツボとはならないという問題がある。

【0005】 これに対し、熱分解窒化ほう素ルツボは、1500℃に達するような高融点の融液を支持するためにも使用し得る。又、気密質であること、更に高純度であることから、化合物半導体単結晶の容器成長に適したルツボとして用いられる。

【0006】 ところで、特開昭63-79792号公報には、単結晶の製造歩留まりの向上と結晶の高品質化のために熱分解窒化ほう素ルツボを液体封止剤とともに用いることが有用であることが開示されている。

【0007】 液体封止剤は熱分解窒化ほう素ルツボ材とは良く濡れる性質を有するため、結晶の育成時には融液の周囲をとりまくように液体封止剤の層が形成される。この被覆効果（液体封止剤の層の形成）は、結晶と熱分解窒化ほう素ルツボとの直接の濡れによる反応を抑制し、双晶の発生や多結晶化等の如き単結晶の製造歩留まりを低減させる問題の抑制に効果をもたらすことがわかっており、特開昭63-79792号公報に記載の技術（発明）等でも原料融液の形成時に熱分解窒化ほう素ルツボの内面に液体封止剤として酸化ほう素（B₂O₃）の層を形成さ

せることが必須とされている。更に、米国特許の例(4, 923, 561, May 8, 1990)等では、予め熱分解窒化ホウ素ルツボ内面を酸化させることにより、上記の如き酸化ほう素の層を確実に形成させる方法を示している。

【0008】又、液体封止剤の不純物ゲッターリング効果を利用して単結晶の高純度化をはかることは、多くの発明例や文献例により公知である。

【0009】一方、ZnSe単結晶に代換されるように単結晶育成時の結晶構造と常温での結晶構造とが異なり、単結晶の育成の冷却過程において相転移点を持つ単結晶の製造の場合には、双晶核の発生を低減させるために熱分解窒化ホウ素ルツボと成長結晶との間に液体封止剤を用いることが高品質の単結晶を得るための必須条件となることを、本発明者らは以前に見出し、提案した(特願平7-057749号)。

【0010】以上のように、熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いることは、高品質の化合物半導体単結晶を歩留まり良く製造する方法として優れた方法である。

【0011】しかしながら、単結晶成長が終了し、冷却した際、液体封止剤はルツボや結晶と固着し、特に単結晶成長後のルツボではルツボ内面の大きな剥離を引き起こす他、ルツボ形状に起因する応力集中部分は特に破損し易く、ルツボの寿命は必ずしも長いものとはいえない。

【0012】又、GaP やZnSe等の1500℃に達するような高融点を持つ単結晶の成長に熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いた場合には、ルツボ内面が脆弱になり、大きく剥離するという劣化現象が顕著になることを本発明者らは見出した。このときにはルツボが液体封止剤と反応して熱分解窒化ホウ素の微細結晶粒がルツボ内面に生成し、ルツボが脆弱化するという変化が起きること、即ち、ルツボ内面に劣化層が形成されることを確認している。例えば、ZnSe等の成長においては1mm厚のルツボを用いた場合、1回の成長でもルツボに穴が開くといった問題を生じることがあり、実用に適さない。

【0013】更に、熱分解窒化ホウ素ルツボは、CVD(化学蒸着法)により製造されるため高価であり、従って、熱分解窒化ホウ素ルツボの寿命が上記の如く短いことは低コストの単結晶製造プロセスとしては問題が残る。

【0014】また、上記の如きルツボの劣化が生じると、液体封止剤とルツボとの濡れが悪くなり、そのためルツボと結晶(融液)との間に液体封止剤が存在しない部分があるようになり、かかる部分が大きい場合もあり、従って、液体封止剤が結晶(融液)を被覆しなくなるという問題が生じ、結晶とルツボとの固着から核生成が起こり、そのため双晶の発生や多結晶化が発生し、単結晶化の製造歩留まりが低下するという点とも、本発明者らの検討により明らかになっている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】前記の如く、化合物半導体単結晶の製造に際し、熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いる方法は、ルツボ内面の剥離等が生じるためにルツボ寿命が短かく、又、ルツボ内面の劣化や脆弱化が起こって(即ち、ルツボ内面に劣化層が生じて)液体封止剤との濡れが悪化し、そのため双晶の発生や多結晶化等が起こって単結晶品質が低下し、ひいては単結晶の製造歩留まりが低下してくるという問題点がある。

【0016】本発明は、このような事情に着目してなされたものであって、その目的は、化合物半導体単結晶の製造に際して熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いる場合のルツボ内面の剥離によるルツボ寿命の低下を抑制し得ると共に、液体封止剤とルツボとの反応によって生じる劣化層の形成によりルツボ内面と液体封止剤との濡れが低下することによる単結晶品質の低下及び単結晶の製造歩留まりの低下を抑制し得る化合物半導体単結晶の製造方法を提供しようとするものである。即ち、ルツボ内面の剥離を低減して、それによりルツボ寿命の向上がはかれると共に、液体封止剤とルツボとの濡れの悪化を抑制し得、それにより単結晶品質の向上及び単結晶の製造歩留まりの向上がはかれる化合物半導体単結晶の製造方法を提供しようとするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、請求項1～8記載の化合物半導体単結晶の製造方法としており、それは次のような構成としたものである。即ち、請求項1記載の化合物半導体単結晶は、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法である(第1発明)。

【0018】請求項2記載の化合物半導体単結晶は、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、配向度: 80以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法である(第2発明)。

【0019】請求項3記載の化合物半導体単結晶は、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、a軸方向の結晶子サイズ: 80 Å以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法である(第3発明)。

【0020】請求項4記載の化合物半導体単結晶は、前記ルツボがルツボ製造時に粗面構造を持たせて堆積され

てなる請求項1、2又は3記載の化合物半導体単結晶の製造方法である(第4発明)。請求項5記載の化合物半導体単結晶は、前記ルツボのR部分が該R部分以外の部分よりも低密度であると共に低配向度である請求項1、2、3又は4記載の化合物半導体単結晶の製造方法である(第5発明)。請求項6記載の化合物半導体単結晶は、前記ルツボの外側面に密度: 2.0 g/cm^3 未満の熱分解窒化ホウ素が堆積されている請求項1、2、3、4又は5記載の化合物半導体単結晶の製造方法である(第6発明)。

【0021】請求項7記載の化合物半導体単結晶は、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素、配向度: 80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ: 80 \AA 以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上と密度: 2.0 g/cm^3 未満の熱分解窒化ホウ素とを交互に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法である(第7発明)。

【0022】請求項8記載の化合物半導体単結晶は、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素、配向度: 80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ: 80 \AA 以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上を高純度炭素又は高純度BN等の焼結体からなるルツボの内側面に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法である(第8発明)。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は例えば次のような形態で実施する。垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶製造用装置の成長容器として、密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボ、例えば密度: 2.2 g/cm^3 の熱分解窒化ホウ素ルツボを用いる。このルツボ内の底部にGaP 種結晶を挿入し、その上にGaP 多結晶塊を挿入すると共に、同時に液体封止剤として B_2O_3 を充填する。

【0024】次に、このルツボを加熱して所定温度に昇温してルツボ内の結晶及び液体封止剤(B_2O_3)を熔融して融液となすと共に、この融液の垂直方向(ルツボ軸方向)の温度勾配が所定温度勾配となるようにし、しかる後、ルツボを所定の下降速度で下降させて、結晶を下方から上方に向かって固化させ、これによりGaP 単結晶の育成を行う。このGaP 単結晶の育成後、つづよりGaP 単結晶を取り出す。以降、上記の如き種結晶の挿入、多結晶の挿入、液体封止剤の充填、昇温、単結晶の育成、育成後の単結晶の取り出しという工程を繰り返して行う。

【0025】本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法は、前記の如く、垂直ブリッジマン法、水平ブリッジマン法等の容器成長法による化合物半導体単結晶の製造に際し、密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボを成長容器として用いると共に、液体封止剤を用いるようにしている。即ち、熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いるに際し、この熱分解窒化ホウ素ルツボとして密度: 2.0 g/cm^3 以上の熱分解窒化ホウ素からなるルツボ(以降、本発明に係る高密度熱分解窒化ホウ素ルツボ、又は、高密度熱分解窒化ホウ素ルツボという)を用いるようにしている(第1発明)。

【0026】上記本発明に係る高密度熱分解窒化ホウ素ルツボは、高密度(密度: 2.0 g/cm^3 以上)であるため、低密度(密度: 2.0 g/cm^3 未満)の熱分解窒化ホウ素ルツボに比較し、結晶子サイズが大きく、非等方的(配向度が高い)である。そのため、反応し易い面方位の表面積が小さくなることによって融液や液体封止剤との物理的、化学的反応が起こり難い。

【0027】従って、ルツボ内面に劣化層が生じ難く、単結晶成長の終了後のルツボ内面の劣化層の厚みが著しく低減し、そのため液体封止剤との濡れの悪化が起こり難く、ひいては単結晶品質が向上し、単結晶の製造歩留まりが向上する。即ち、ルツボ内面の変質(劣化)によるルツボ寿命の低下を抑制し得ると共に、液体封止剤とルツボとの濡れの悪化による単結晶品質の低下及び単結晶の製造歩留まりの低下を抑制し得る。

【0028】この詳細を以下に説明する。

【0029】熱分解窒化ホウ素ルツボは、その製造条件によってその密度が変化することが構造との関連において J. of Materials Science 23(1988)509等に詳しく記述されている。同文献に示されている熱分解窒化ホウ素ルツボの密度による構造の相違について図1(同文献より引用)に示す。この図1からもわかる如く、低密度のものは結晶子サイズが小さく、又、等方的である(配向度が低い)という特徴を有している。このように熱分解窒化ホウ素(PBN)の密度が低い場合には結晶子サイズが小さく、配向度が低い。一方、PBNの密度が高い場合には結晶子サイズが大きくなるとともに配向度も高くなる。このとき、ルツボ内面にはc面が大きく広がる構造となる。c面ではa面のように反応にあずかる結合端がなく、液体封止剤との反応は小さくなる。従って、高密度のルツボの場合には低密度のものに比べて、a面の表面積が著しく小さくなるため、PBNの液体封止剤中への溶解反応が低減され、結果として窒化ホウ素(BN)結晶粒の成長が抑制される。又、高密度のルツボの場合には空孔も少なくなり、さらに反応が低減される。これらのことは、液体封止剤を用いた場合にはルツボ材が液体封止剤に溶解し易くなり、その溶解の程度はPBNルツボの密度が低い場合に大きく、PBNルツボの密

度が高い場合には溶解し難くなることを示している。

【0030】このように低密度の熱分解窒化ホウ素ルツボを液体封止剤とともに用いた場合には、ルツボ材（熱分解窒化ホウ素）が液体封止剤に溶解し易くなる。この液体封止剤に溶解した熱分解窒化ホウ素は、ルツボ表面に再結晶して析出するという反応が起こることを本発明者らは研究により見出した。

【0031】即ち、その研究結果の一例として、密度：1.90g/cm³の熱分解窒化ホウ素ルツボを成長容器とし、液体封止剤としてB₂O₃を用いた場合のGaP単結晶の成長後におけるルツボの断面の内面側近傍、及び、バージンルツボ材（単結晶の製造に供する前の状態の熱分解窒化ホウ素ルツボ）の断面の内面側近傍の電子顕微鏡観察結果（写真）を図2-(a)及び(b)として示す。図2-(a)から、単結晶成長後のルツボ内面には平板状の窒化ホウ素の結晶粒が成長していることがわかる。又、これらについてX線粉末回折によって定性分析を行ったところ、バージンルツボではアモルファスに相当する特徴が回折パターンに見られるのに対し、単結晶の成長後のルツボでの内面側近傍部のものはh-BNの結晶のものであることが確認された。更に、このh-BNの結晶粒は最大で0.5 μm程度の大きさをもつ微結晶粒であり、この結晶粒の大きさは熱分解窒化ホウ素の結晶子サイズの100倍以上に相当するものであり、単結晶製造への使用によりルツボが変質していることが明らかである。又、単結晶の成長後のルツボの場合、各結晶粒の間には空隙が生じ、ルツボ材が多孔質化していることが図2-(a)からわかる。

【0032】これらは、液体封止剤に溶解した熱分解窒化ホウ素がルツボ表面に再結晶して析出したことにより生じた現象である。このような再結晶・析出により形成された層（以下、再結晶層）は白色の脆弱な層（即ち、劣化層）であり、単結晶成長の終了後の洗浄処理等のプロセスによって簡単に剥離し、ルツボの劣化をもたらす、ひいてはルツボ寿命を低下させる。

【0033】一般に、微結晶粒の成長では表面自由エネルギーの小さい面で表面が覆われる形となる。これは、表面自由エネルギーの大きい面は成長が速いため、先に成長が完了し、結果として表面自由エネルギーの小さい面が残るからである。このとき、表面自由エネルギーが小さいということは表面張力が小さいということであるので、結晶粒の成長した層では濡れ性が低下する。前記再結晶層は結晶粒の成長した層である。従って、前記再結晶層では、溶解・再結晶・析出前のPBNルツボ（例えばもとのPBNルツボ）の表面に比べて、表面自由エネルギーが小さくなり、そのため濡れ性が低下すると考えられる。これは、ヤングの式、即ち、 $\gamma_{sl} - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta = 0$ （但し、 γ_{sl} ：ルツボの表面張力、 γ_s ：ルツボ材と液体封止剤の界面張力、 γ_l ：液体の表面張力）において γ_s が小さくなることにより接触角が90°より小さくなるための条件（濡れるための条件）、即

ち、 $\gamma_s > \gamma_{sl} + \gamma_l$ を満たさなくなるためであると考えられる。

【0034】また、結晶粒が成長することにより、面粗さが増大するが、凹凸のある面の濡れに対するウエンゼルの式によれば、上記ヤングの式での θ の代わりに θ_r を定義し、 $\cos \theta_r = r \cos \theta$ （但し、 θ_r ：みかけの接触角、 r ：滑らかな面の実際の面積）となる。これは、表面積が増大することによって、濡れ易い場合にはますます濡れ易く、濡れ難い場合にはますます濡れ難くなることが示される。前記再結晶層はBN微結晶粒の成長した層であり、BN微結晶粒の成長により面粗さが増大している。従って、かかるBN微結晶粒の成長による面粗さの増大も、ルツボと液体封止剤との濡れ性をさらに低下させることになる。

【0035】上記低密度（密度：2.0g/cm³未満）の熱分解窒化ホウ素ルツボに対して、高密度（密度：2.0g/cm³以上）の熱分解窒化ホウ素ルツボは、結晶子サイズが大きく、又、非等方的である（長方形、層状で配向度が高い）ので、融液や液体封止剤との物理的、化学的反応に關与する面の表面積が小さくなり、そのためルツボ材が液体封止剤に溶解し難く、その結果、ルツボ内面に窒化ホウ素の再結晶層（即ち、劣化層）が形成され難く、劣化層の厚みが著しく減少し、従って、洗浄処理等のプロセスでの剥離が生じ難く、そのためルツボ内面の剥離によるルツボ寿命の低下を抑制し得、ルツボ寿命が長くなる。

【0036】又、上記の如く窒化ホウ素の再結晶層（劣化層）が形成され難く、その厚みが著しく減少するので、窒化ホウ素の再結晶層の形成による表面張力の低下が起こり難く、そのため液体封止剤との濡れの悪化が起こり難く、化合物半導体単結晶製造のための原料融液を完全にとりまくように液体封止剤層を形成させることができ、従って、液体封止剤とルツボとの濡れの悪化による単結晶品質の低下を抑制し得、単結晶品質が向上し、単結晶の製造歩留まりが向上する。

【0037】従って、本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法によれば、ルツボ内面の剥離によるルツボ寿命の低下を抑制し得、ルツボ寿命の向上がはかれると共に、液体封止剤とルツボとの濡れの悪化による単結晶品質の低下及び単結晶の製造歩留まりの低下を抑制し得、単結晶品質の向上及び単結晶の製造歩留まりの向上がはかれるようになる。

【0038】図3に、単結晶製造に使用した熱分解窒化ホウ素ルツボの密度と、単結晶製造使用によりルツボ内面に形成された劣化層（再結晶層：h-BN層）の厚み、再結晶層での最大結晶粒サイズとの関係を示す。図3から、熱分解窒化ホウ素ルツボの密度が高くなると、劣化層の厚み及び最大結晶粒サイズが小さくなり、特に、熱分解窒化ホウ素ルツボの密度が2.0g/cm³以上になると、劣化層の厚み及び最大結晶粒サイズが小さくなることが

わかる。又、密度：2.2g/cm³の熱分解窒化ホウ素ルツボの場合には、h-BN結晶粒が認められないことがわかる。

【0039】ここで、熱分解窒化ホウ素ルツボの厚みは一般的に0.8～1.0mm程度であるとし、その場合のルツボ寿命を試算する。図3からわかる如く、密度：2.0g/cm³未満の熱分解窒化ホウ素ルツボの場合、劣化層の厚みは約300μm以上であるので、2～3回程度しか使えないことになる。これに対して、密度：2.05g/cm³の熱分解窒化ホウ素ルツボの場合、劣化層の厚みは100μm程度であるので、8～10回程度は使えることになり、3倍以上のルツボ寿命となる。かかる試算結果及び図3からわかる如く、熱分解窒化ホウ素ルツボはその密度：2.0g/cm³を境にして極端にルツボ寿命に差が生じる。

【0040】又、熱分解窒化ホウ素ルツボは一般的に高価なものであり、ルツボ寿命：2～3回程度のものであれば、化合物半導体単結晶及びその製造方法にかかるコストに占めるルツボ費用の割合が大き過ぎて実用に適さないが、ルツボ寿命：4回程度以上のものでは実用可能である。かかる点からも、熱分解窒化ホウ素ルツボの密度を2.0g/cm³以上にすることの意義がある。

【0041】ところで、熱分解窒化ホウ素ルツボの配向度は密度及び結晶子サイズと相関関係にある。即ち、低密度であれば低配向度であり、高密度であれば高配向度であり、そして、前記本発明に係る高密度（密度：2.0g/cm³以上）の熱分解窒化ホウ素ルツボは、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素ルツボに相当する。従って、かかる配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素ルツボを成長容器として用いると、前記本発明（第1発明）の場合と同様の作用効果が得られる（第2発明）。

【0042】ここで、上記熱分解窒化ホウ素ルツボの配向度は例えば下記のようにX線回折により求められる。即ち、熱分解窒化ホウ素ルツボは、ルツボ形状の基板上にCVD法等により熱分解窒化ホウ素を堆積し、積層して所定厚みにした後、ルツボ形状の基板を外すことにより作製される。このルツボからX線回折用試料を採取し、この試料について熱分解窒化ホウ素の積層面に平行な面

(c面)及び垂直な面(A面)でのX線回折をし、それにより熱分解窒化ホウ素の積層面と平行な面(c面)での002面の回折強度(以下、C₂)、該c面での100面の回折強度(以下、C₁)、熱分解窒化ホウ素の積層面と垂直な面(A面)での002面の回折強度(以下、A₂)、該積層面と垂直な面での100面の回折強度(以下、A₁)を求め、配向度=(C₂/C₁)/(A₂/A₁)の式より配向度を算出して求める。

【0043】一方、低配向度であれば結晶子サイズが小さく、高配向度であれば結晶子サイズが大きいため、低密度であれば結晶子サイズが小さく、高密度であれば結晶子サイズが大きく、そして、前記本発明に係る高密度（密度：2.0g/cm³以上）の熱分解窒化ホウ素ルツボは、a軸方向の結晶子サイズ：80Å以上の熱分解窒化ホウ素

ルツボに相当する。従って、かかる結晶子サイズ：80Å以上の熱分解窒化ホウ素ルツボを成長容器として用いると、前記本発明（第1発明）の場合と同様の作用効果が得られる（第3発明）。ここで、a軸方向とは、熱分解窒化ホウ素の積層面に平行な方向のことである。a軸方向の結晶子サイズとは、熱分解窒化ホウ素の積層面に平行な方向の結晶子サイズ、即ち、c面を観察した場合に観察される結晶の長手方向のサイズのことである。

【0044】ところで、一般に熱分解窒化ホウ素ルツボはその密度が高くなるに伴って配向度が高くなるため、剥離を起こし易くなる傾向があり、特に、熱分解窒化ホウ素ルツボの増径部の端等の如くRの小さい部分では熱応力が集中し易いため、この小R部から大きく剥離したり、ルツボが破損したりすることがある。従って、本発明に係るルツボの如き高密度熱分解窒化ホウ素ルツボにおいて、ルツボ寿命の観点からは前記の如き剥離や破損を防止するための対策を講じておくことが望ましい。

【0045】そこで、前記本発明に係る高密度熱分解窒化ホウ素ルツボ（密度：2.0g/cm³以上のもの、配向度：80以上のもの、或いは、a軸方向の結晶子サイズ：80Å以上のもの）がルツボ製造時に粗面構造を持たせて堆積されてなるようにすることが望ましい（第4発明）。そうすると、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、ルツボ寿命がより向上する。即ち、熱分解窒化ホウ素を堆積し積層させて熱分解窒化ホウ素ルツボを製造する際に、堆積層の表面が粗面になるように堆積し、その上に堆積層の表面が粗面になるように堆積し、これを繰り返して各堆積層の表面が粗面になるように次々と堆積するようにすると、得られる熱分解窒化ホウ素ルツボは各堆積層間の密着性が向上し、そのため、各堆積層間の耐剥離性が向上し、ルツボ強度が向上し、従って、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、又、該小R部以外の個所での剥離及びルツボ破損もさらに生じ難くなり、ルツボ寿命がより向上する。このようなルツボは、例えばNon-Wetting Nitrideとして市販されている粗面構造をとるルツボを密度：2.0g/cm³以上に製造することにより得られる。

【0046】又、前記ルツボのR部分が該R部分以外の部分よりも低密度であると共に低配向度であるようにすることが望ましい（第5発明）。そうすると、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、ルツボ寿命がより向上する。このとき、前記ルツボのR部分の密度を2.0g/cm³より少し低くすると、さらにルツボ寿命が向上する。かかるルツボを図4に例示する。

【0047】更に、前記ルツボの外側面に密度：2.0g/cm³未満の熱分解窒化ホウ素が堆積されているようにすることが望ましい（第6発明）。そうすると、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、ルツボ寿命がより向上する。

【0048】前記本発明に係る高密度熱分解窒化ホウ素

ルツボに代えて、密度：2.0g/cm³以上の熱分解窒化ホウ素、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ：80Å以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上と密度：2.0g/cm³未満の熱分解窒化ホウ素とを交互に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると、前記本発明（第1発明）の場合と同様の作用効果が得られると共に、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、ルツボ寿命をより向上し得ようになる（第7発明）。

【0049】前記本発明に係る高密度熱分解窒化ホウ素ルツボに代えて、密度：2.0g/cm³以上の熱分解窒化ホウ素、配向度：80以上の熱分解窒化ホウ素、a軸方向の結晶子サイズ：80Å以上の熱分解窒化ホウ素の一種以上を高純度炭素又は高純度BN等の焼結体からなるルツボの内側面に堆積させてなるルツボを成長容器として用いると、前記本発明（第1発明）の場合と同様の作用効果が得られると共に、ルツボの小R部での剥離及びルツボ破損が生じ難くなり、ルツボ寿命をより向上し得、又、ルツボコストの低減がはかれるようになる（第8発明）。

【0050】本発明において、熱分解窒化ホウ素ルツボの厚みや直径等の大きさは、特に限定されず、製造する化合物半導体単結晶の種類や使用目的、融液に与える温度勾配等の製造条件等に応じて適宜設定される。

【0051】化合物半導体単結晶の製造の際のルツボの加熱温度、融液の温度勾配、ルツボの下降速度等の製造条件は、特に限定されず、製造する化合物半導体単結晶の種類や使用目的等に応じて適宜設定される。

【0052】本発明法により製造する化合物半導体単結晶の種類は、限定されず、例えば、GaAs、GeP、InP、ZnSe、ZnS、CdTe等を製造することができる。

【0053】

【実施例】（実施例1）図4に示す形状とする熱分解窒化ホウ素ルツボであって、厚み：0.8mm、直胴部の直径：2インチ（50mm）、シードウェル部（径部）の直径：5mm、高さ（全長）：240mm、直胴部長さ：180mm、シードウェル部の長さ：40mmであり、表面構造を有し、密度：2.14g/cm³である熱分解窒化ホウ素ルツボのシードウェル部に（111）方位を有するGaP単結晶を挿入し、その上にGaP多結晶塊1000gを挿入すると共に、その周囲に液体封止剤として水分量：200ppmの粉末状B₂O₃：200gを充填し、又、ドーパントとしてGeS₂：0.06gをルツボ内に添加した。

【0054】次に、このルツボを高圧縦型直ブリッジマン炉にセットし、室温で40kgのアルゴンを高圧容器内（炉内）に充填した後、加熱して所定温度（1490℃）に昇温してルツボ内の結晶及び液体封止剤（B₂O₃）並びにドーパント（GeS₂）を溶解して融液となすと共に、この融液の垂直方向（ルツボ軸方向）の温度勾配が10℃/cmとなるようにし、しかる後、ルツボを10mm/minの速度で下降させて、結晶を下方から上方に向かって固化させ、

これによりGaP単結晶の育成を行った。この後、ルツボ及び結晶を室温まで冷却してから、温メタノール浴中に結晶の周囲に取り巻いているB₂O₃を溶解し、その後、単結晶を取り出した。

【0055】この後、ルツボを観察及び調査したところ、ルツボ内面に厚み：30μmの白色の劣化層が形成されていることがわかった。そして、この劣化層を剥がしてみたところ、この劣化層は厚み：20μmの熱分解窒化ホウ素の層とともに容易にルツボ壁より剥離した。

10 【0056】上記剥離後のルツボの内壁よりX線回折用粉末状試料を採取し、X線粉末回折によって定性分析を行った結果、図5-(a)に示す如く、熱分解窒化ホウ素のアモルファス構造の特徴を示すもの、即ち、アモルファス構造の熱分解窒化ホウ素であることが確認され、従って、劣化層の厚みは薄く30μm程度であり、ルツボの劣化は内部にまで進んでいないことが判明した。

20 【0057】一方、得られたGaP単結晶は、表面に光沢があり、これは単結晶の育成、製造の際に液体封止剤が完全に結晶（融液）の周囲を取り巻いていたことを示している。

【0058】上記の如きGaP単結晶の挿入、GaP多結晶の挿入、液体封止剤（B₂O₃）の充填、ドーパント（GeS₂）の添加、昇温、GaP単結晶の育成、育成後のGaP単結晶の取り出しという工程を合計10回繰り返して行った。その結果、ルツボの破損は全く生じなかった。又、得られたGaP単結晶は、10回のいずれの場合も双晶や多結晶が認められず、更に、転位密度はいずれの場合も100個/cm²以下であり、高品質のものであった。

30 【0059】（比較例1）密度：1.90g/cm³の熱分解窒化ホウ素ルツボを用い、この点を除き実施例1の場合と同様の条件、方法によりGaP単結晶の育成、製造を行った。

【0060】その結果、単結晶の育成後のルツボ内面に厚み：300μmの白色の劣化層が形成されていた。この劣化層より試料を採取し、X線粉末回折による定性分析を行った結果、図5-(b)に示す如く、h-BNの結晶であることが確認され、従って、劣化層の厚みは厚く300μmであり、ルツボの劣化は相当内部にまで進んでいることが判明した。

40 【0061】一方、得られたGaP単結晶は、表面に光沢がなく、これは液体封止剤とルツボとの濡れ性が悪く、液体封止剤とルツボとが濡れていなかったことを示唆している。

50 【0062】上記の如きGaP単結晶の育成、製造工程を繰り返して行ったところ、3回目には降温中（ルツボの下降中、単結晶の育成後の冷却中）にルツボにクラックが生じた。尚、1回目の育成では、双晶や多結晶が少なく、転位密度：平均100個/cm²以下である高品質のGaP単結晶が得られたものの、2回目の育成では、結晶増径部より多結晶化しており、3回目の育成では、双晶や

多結晶が増え、転位密度：平均10000 個/cm² 程度であり、品質が低いものしか得られず、単結晶の育成の繰り返しのために品質が異なり、一定しなかった。

【0063】(実施例2) 厚み：10μm、密度：1.90g/cm³ の熱分解窒化ホウ素の層と、厚み：10μm、密度：2.10g/cm³ の熱分解窒化ホウ素の層とを交互に堆積(積層)させた構造を有するルツボであって、直胴部の直径：3インチ(75mm)であり、その他の寸法及び形状が実施例1の場合と同様である熱分解窒化ホウ素ルツボを用いて、下記の如くしてGaAs単結晶の育成を行った。

【0064】即ち、上記熱分解窒化ホウ素ルツボのシードウェル部に(100)方位を有するGaAs種結晶を挿入し、その上にGaAs多結晶塊：3000gを挿入すると共に、その周囲に液体封止剤として水分量：100ppmの粉末状B₂O₃：40gを充填した。このとき、GaAs多結晶塊には予めドーパントとしてシリコン：1.0×10¹⁸/cm³ 分散させ、ルツボ形状に沿う形状に成形してあるものを用いた。

【0065】次に、このルツボを石英製の封管容器内に、内部を、融液の形成される温度で解離するひ素の圧力に対応する量の金属ひ素と共に、封管した。この封管後のものを常圧縦型垂直ブリッジマン炉にセットした後、加熱して所定温度(1300℃)に昇温してルツボ内原料を溶融して融液となすと共に、この融液の垂直方向(ルツボ軸方向)の温度勾配が15℃/cmとなるようにし、しかる後、ルツボを5mm/hrの速度で下降させて、GaAs単結晶の育成を行った。この後、ルツボ及び結晶を室温まで冷却してから、温メタノール浴中にて結晶の周囲に取り巻いているB₂O₃を溶解し、その後、単結晶を取り出した。

【0066】その結果、単結晶育成後のルツボ内面に厚み：約20μmの白色の劣化層が形成されていることがわかった。この劣化層は簡単にルツボ壁より剥離した。この剥離後のルツボ内壁より試料を採取し、分析を行った結果、高密度(2.10g/cm³)であり、前記剥離は高密度層(密度：2.10g/cm³の熱分解窒化ホウ素層)と低密度層(密度：1.90g/cm³の熱分解窒化ホウ素層)との間で生じ、又、剥離したのは低密度層、高密度層を合わせた1層分(各1層)であることがわかった。

【0067】得られたGaAs単結晶は、表面に光沢があり、これは単結晶の育成の際に液体封止剤が完全に結晶(融液)の周囲を取り巻いていたことを示している。又、転位密度：100 個/cm² 以下であり、キャリア濃度は1.0×10¹⁸～6.0×10¹⁸/cm³の間に制御されたものであった。

【0068】上記の如きGaAs単結晶の育成、製造を繰り返して行った。その結果、ルツボは約20μm づつ劣化していくことがわかり、15回の繰り返し使用においても破損は生じなかった。又、得られたGaAs単結晶は、15回のいずれの場合も双晶や多結晶が認められず、歩留りは100%であり、品質が安定していた。

【0069】(比較例2) 密度：1.90g/cm³ の熱分解窒化ホウ素ルツボを用い、この点を除き実施例2の場合と同様の条件、方法によりGaAs単結晶の育成、製造を行った。

【0070】その結果、単結晶の育成後のルツボ内面に厚み：250 μmの白色の劣化層が形成されていた。又、表面の光沢にはむらを生じており、このことからルツボ内面が濡れていた部分とそうでない部分とを生じていたことが示唆される。

10 【0071】上記の如きGaAs単結晶の育成、製造を繰り返して行ったところ、1回目は結晶増径部より多結晶化しており、2回目には単結晶が得られた。この単結晶の転位密度は平均1000個/cm² 以下であったが、サンプリングしたウエーハーの一部には、図6に示される如く、結晶周辺部に高転位密度の部分が偏存しているものがあった。3回目の育成では双晶の導入されたものが得られた。

20 【0072】(実施例3) 高純度炭素からなる内径：1インチのルツボの内面に、厚み：100μm、密度：2.20g/cm³ の熱分解窒化ホウ素の層を形成させた構造を有するルツボを成長容器として用い、下記の如くしてZnSe単結晶の育成を行った。

30 【0073】即ち、上記ルツボのシードウェル部にZnSe種結晶を挿入し、その上にZnSe多結晶塊：100gを挿入すると共に、その周囲に水分量：100ppmの粉末状B₂O₃：20gを充填した。このルツボを蒸気圧制御高圧縦型ブリッジマン成長炉にセットし、この容器内(炉内)に常温でアルゴンを2気圧導入し、所定温度(1540℃)に昇温してルツボ内原料を溶融して融液となすと共に、この融液の垂直方向の温度勾配が約20℃/cmとなるようにし、一方、蒸気圧制御リザーバーには亜鉛を充填し、リザーバー温度を1000℃に設定した。しかる後、ルツボを3mm/hrの速度で下降させて、ZnSe単結晶の育成を行った。次に、これを100℃/hrで1200℃まで降温した後、300℃/hrで室温まで冷却した。この冷却後、温メタノール浴中にてB₂O₃を溶解し、その後、結晶塊(インゴット)を取り出した。

40 【0074】このようにして得られた結晶塊を縦割りした後、鏡面研磨し、NaOH水溶液によりエッチングしたところ、図7-(a)に示される如く、結晶塊を貫く双晶が結晶塊内に4本観察された程度であり、品質が優れていることが確認された。即ち、この双晶は、後述する比較例3の場合に認められるラメラ状の双晶に比較し、極めて量的に少なく、かかる点において実施例3に係る結晶は比較例3の場合の結晶よりも品質が優れている。

50 【0075】前記単結晶育成後のルツボ内面に白色の劣化層が形成されていたが、その厚みは20μm程度であり、薄かった。この劣化層を剥離した後のルツボを再使用して上記の如きZnSe単結晶の育成を行ったところ、劣化層の厚みは20μmであった。

【0076】（比較例3）成長容器として実施例3のルツボに代えて密度：1.90g/cm³の熱分解窒化ホウ素ルツボを用いた。この点を除き実施例3の場合と同様の条件、方法によりZnSe単結晶の育成を行った。

【0077】その結果、単結晶の育成後に液体封止剤のB₂O₃は結晶上部に溜まり、その部分が外部まで著しく白色化しており、大気中に取り出すと、結晶上部とB₂O₃との境界部分でルツボが破損した。

【0078】ルツボを破壊することによって結晶を取り出したところ、ルツボと結晶の間には液体封止剤が存在していないことが確認された。

【0079】得られた結晶の表面には光沢がなく、結晶を縦割した後、鏡面研磨し、NaOH水溶液によりエッチングしたところ、図7-(b)に示される如く、ラメラ状の双晶が観察された。

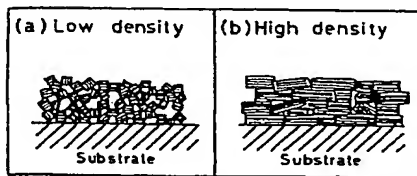
【0080】

【発明の効果】本発明に係る化合物半導体単結晶の製造方法によれば、ルツボ内面の剥離によるルツボ寿命の低下を抑制し得、ルツボ寿命の向上がはかれるようになると共に、液体封止剤とルツボとの濡れの悪化による単結晶品質の低下及び単結晶の製造歩留まりの低下を抑制し得、単結晶品質の向上及び単結晶の製造歩留まりの向上がはかれるようになる。

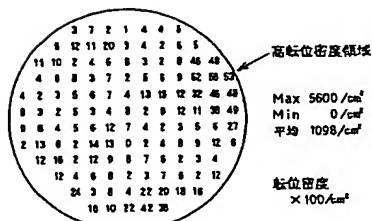
【図面の簡単な説明】

【図1】 熱分解窒化ホウ素の結晶学的構造を示す模式図であって、(a)は低密度の熱分解窒化ホウ素、(b)は

【図1】



【図6】



高密度の熱分解窒化ホウ素についてのものである。

【図2】 熱分解窒化ホウ素ルツボの断面でのルツボ内面側近傍の結晶構造を示す図面代用写真であって、(a)は単結晶製造に使用後の熱分解窒化ホウ素ルツボ、(b)は単結晶製造に使用前の熱分解窒化ホウ素ルツボについてのものである。

【図3】 ルツボ密度と、単結晶製造の際にルツボ内面に形成された劣化層の厚み、再結晶層における最大結晶粒サイズとの関係を示す図である。

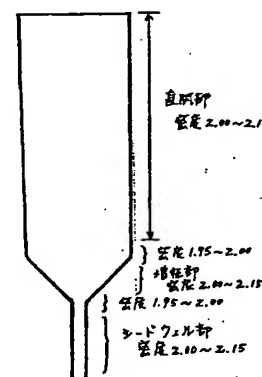
10 【図4】 本発明に係る熱分解窒化ホウ素ルツボの一例であってルツボR部が低密度である熱分解窒化ホウ素ルツボの形状と各部での密度を示す図である。

【図5】 熱分解窒化ホウ素ルツボより採取された試料のX線粉末回折の結果を示す図であって、(a)は実施例1に係る熱分解窒化ホウ素ルツボの非劣化層より採取された試料、(b)は比較例1に係る熱分解窒化ホウ素ルツボの劣化層より採取された試料についてのものである。

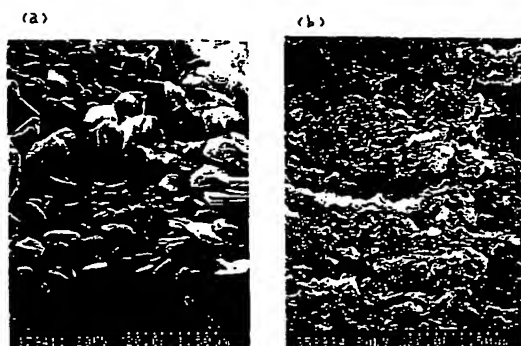
20 【図6】 比較例2に係る単結晶製造法により製造された単結晶塊より採取したウエーハーでの転位密度分布を示す図である。

【図7】 製造された単結晶塊での双晶の存在状況をスケッチした図であって、(a)は比較例3に係る単結晶製造法により製造された単結晶塊、(b)は実施例3に係る単結晶製造法により製造された単結晶塊についてのものである。

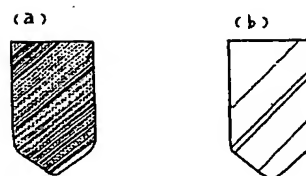
【図4】



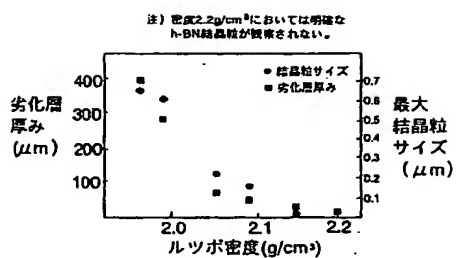
【図2】



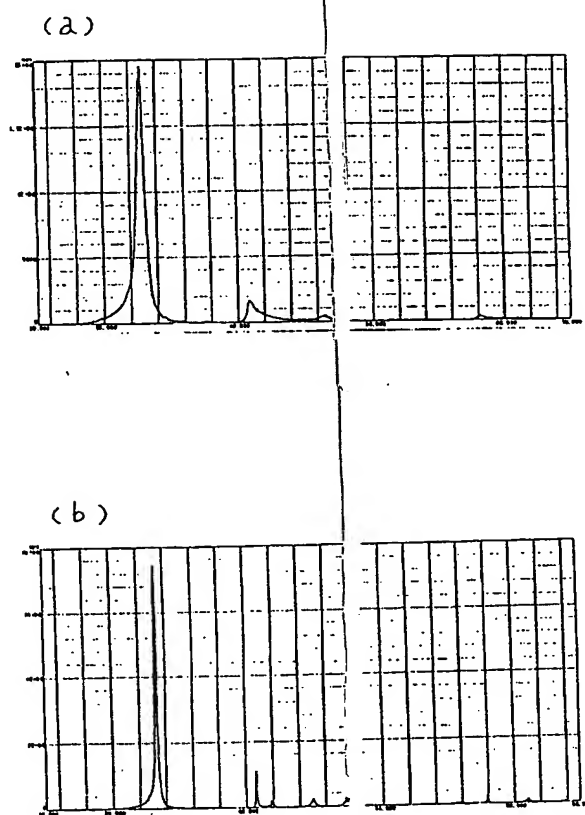
【図7】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大元 誠一郎
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 上原 一浩
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内